

SCIENTIÆ studia, São Paulo, v. 10, n. 4, p. 649-70, 2012



Entre mecánica cuántica y estructuras químicas: ¿a qué refiere la química cuántica?

Olimpia LOMBARDI
& *Juan Camilo MARTÍNEZ GONZÁLEZ*



RESUMEN

El propósito del presente trabajo consiste en abordar la pregunta por la ontología de la química cuántica. Para ello nos concentraremos en el concepto de enlace químico desde la perspectiva de los dos enfoques a través de los cuales la ecuación de Schrödinger se aplica a los sistemas químicos moleculares: la teoría del enlace de valencia (EV) y la teoría del orbital molecular (OM). Sobre la base de la presentación de ambos enfoques y su comparación, señalaremos que, a pesar de su denominación tradicional, no pueden considerarse estrictamente como teorías científicas, sino que se ajustan mejor a la noción de modelo; en particular, son modelos que incorporan conceptos y leyes tanto del ámbito de la mecánica cuántica como del de la química estructural. Estas consideraciones nos permitirán argumentar que la química cuántica no posee un referente ontológico autónomo, sino que se trata de un ámbito científico cuya vigencia descansa sobre su éxito práctico en el cálculo y la predicción. Finalmente, indicaremos de qué modo los enfoques EV y OM del enlace químico abren una nueva perspectiva respecto de la noción misma de modelo en ciencias empíricas.

PALABRAS-CLAVE • Química cuántica. Enlace químico. Enlace de valencia. Orbital molecular. Ontología. Modelo.

INTRODUCCIÓN

La relación entre química y física es uno de los tópicos de mayor madurez dentro de la filosofía de la química actual. Si bien tradicionalmente las discusiones se focalizaron en torno a la posibilidad de establecer nexos interteóricos entre las dos disciplinas, durante los últimos años ha comenzado a imponerse la pregunta acerca de la relación entre los referentes de las teorías involucradas, de modo que el debate ha ingresado al terreno ontológico. En el marco de esas cuestiones filosóficas no puede encontrarse ausente la reflexión acerca de la química cuántica, en la medida en que se trata de un ámbito que se presenta como aplicación de la física cuántica a la descripción del com-

portamiento y de las propiedades de las moléculas. Aquí la pregunta de interés es a qué refiere la química cuántica: ¿se trata del dominio de los átomos y moléculas de la química estructural?, ¿o su referente es el mundo cuántico, con sus peculiares características?

I EL CONCEPTO DE ENLACE Y EL NACIMIENTO DE LA QUÍMICA CUÁNTICA

Se denomina “enlace químico” al fenómeno que mantiene unidos los componentes de las moléculas, confiriéndole estabilidad. Se trata de un concepto central en química, puesto que organiza el conocimiento químico acerca de las sustancias. En particular, el concepto cumple un papel central en la *química estructural*, que se origina ya en el siglo XIX con los trabajos de científicos como Friedrich Kekulé, Archibald Scott y Aleksandr Butlerov. Hasta nuestros días, ese área de la química se ocupa de determinar la estructura de las moléculas mediante métodos experimentales, en general espectroscópicos, es decir, basados en el estudio de la interacción entre radiación y materia. Como resultado de esas técnicas se propone la *estructura molecular* de cada sustancia, representada por una *fórmula estructural*, esto es, una representación gráfica de la disposición geométrica espacial de los átomos en la molécula y del modo en que se relacionan a través de enlaces químicos. La utilización del concepto de enlace químico ha sido muy fecunda para abordar diferentes problemas, especialmente en química orgánica, donde las fórmulas estructurales construidas sobre la base de enlaces químicos y, en particular, de la tetravalencia del carbono, han permitido tanto desarrollar explicaciones para una gran cantidad de conocimiento experimental como predecir la síntesis de compuestos orgánicos.

La primera teoría acerca del enlace químico fue desarrollada por Gilbert N. Lewis en 1916, en el marco de la química estructural (para el desarrollo histórico del concepto de enlace químico, cf. Sutcliffe, 1996). De acuerdo con Lewis, los núcleos atómicos poseen la tendencia a estar rodeados por capas concéntricas de ocho electrones (regla del octeto), configuración electrónica que confiere a las moléculas una estabilidad análoga a la de los gases nobles del grupo VIII de la tabla periódica. Sobre esta base, Lewis describiría el enlace químico como un par de electrones compartidos por dos núcleos atómicos a fin de completar ocho electrones en la capa externa o capa de valencia de los átomos involucrados. Los diferentes modos en que los átomos comparten electrones dan cuenta del carácter polar o iónico de los compuestos químicos.

Tal vez por su escaso nivel teórico, la teoría de Lewis presenta diversas dificultades explicativas. Por ejemplo, hay especies químicas en las cuales basta un solo electrón para establecer una unión química, como es el caso del ion molecular hidrógeno (H_2^+). Por otra parte, no en todos los compuestos químicos el átomo central de la mo-

lécua adquiere una configuración de ocho electrones en su capa de valencia; en otras palabras, existen excepciones a la Regla del Octeto, como BiCl_2 , BrF y VCl_3 . Además, la teoría de Lewis es incapaz de establecer una explicación para el apareamiento de los electrones en el par enlazante, los cuales deberían experimentar una repulsión coulombiana; tampoco da cuenta de las uniones químicas de átomos iguales (unión homopolar), donde no queda claro qué átomo cede y cuál recibe un electrón. Estas dificultades permanecieron irresueltas hasta las primeras aplicaciones de la mecánica cuántica a sistemas moleculares.

Con el advenimiento de la mecánica cuántica en la década de 1920 y sus primeras aplicaciones exitosas a sistemas químicos, se instala la idea de la reducción de la química a la física y, con ello, surge un nuevo ámbito científico que pasará a conocerse como *química cuántica*. Paul Dirac expresaba claramente el programa reduccionista de la época en el famoso párrafo introductorio de su artículo sobre la aplicación de la mecánica cuántica a sistemas multielectrónicos:

La teoría general de la mecánica cuántica está ahora casi completa, las imperfecciones todavía permanecen en conexión con la adaptación exacta de la teoría a las ideas relativistas (...) *las leyes físicas subyacentes necesarias para la teoría matemática de una gran parte de la física y la totalidad de la química son completamente conocidas y la dificultad sólo reside en que la aplicación exacta de esas leyes conduce a ecuaciones demasiado complicadas para ser resolubles*. Por lo tanto es deseable que se desarrollen métodos prácticos aproximados de aplicar la mecánica cuántica, los cuales puedan conducir a una explicación de las principales características de sistemas atómicos complejos sin demasiados cálculos (Dirac, 1929, p. 714, énfasis nuestro).

Este texto describía con gran detalle la hoja de ruta para la química cuántica, que incorporaría los métodos prácticos aproximados que exigía Dirac en el marco del programa reduccionista de explicar los resultados de la química estructural en términos de la mecánica cuántica.

La química cuántica se desarrolló inicialmente con el propósito de explicar la unión homopolar, fenómeno que constituía una de las dificultades de la teoría clásica de Lewis. Para eso se utilizó la ecuación cuántica del estado estacionario, conocida en el ámbito de la química como *ecuación de Schrödinger independiente del tiempo*:

$$H\Psi = E\Psi \quad (1)$$

donde Ψ es la función de onda del sistema, H es su Hamiltoniano, y E es su energía. Esta ecuación sólo proveía a la química del formalismo de la mecánica cuántica, pero sin ninguna instrucción para modelar moléculas desde esta nueva perspectiva (cf. Woody, 2000). Por otra parte, si bien la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo fue y continúa siendo utilizada de diferentes maneras en el tratamiento de problemas químicos, no puede ser resuelta analíticamente en forma cerrada para sistemas multielectrónicos, puesto que encarna, bajo diferentes formas, el problema de los múltiples cuerpos. En efecto, sus soluciones sólo se pueden calcular de manera aproximada, mediante técnicas variacionales o perturbacionales. Por ejemplo, el método variacional permite una aproximación a la función de onda real, que debería suministrar la energía más baja, minimizando la energía asociada a las funciones de onda de prueba que contienen parámetros variables (cf. McWeeny, 1973).

Por otra parte, el Hamiltoniano que se utiliza en la ecuación de Schrödinger para un sistema molecular también es aproximado; generalmente se utiliza un Hamiltoniano no relativístico. Además, la aproximación de Born-Oppenheimer (1927) separa el movimiento nuclear y el electrónico, abriendo la posibilidad de que la función de onda pueda ser tratada como un producto de componentes electrónicos y nucleares que se resuelven de manera independiente. Generalmente, también las interacciones entre electrones son aproximadas o incluso dejadas de lado porque son matemáticamente difíciles de evaluar. A su vez, para lograr una solución aproximada de la ecuación de Schrödinger para una molécula, es indispensable contar con una estructura molecular para el problema; tal estructura se introduce “con la mano” dentro del problema a través del supuesto del núcleo fijo, que describe a los núcleos como partículas clásicas en reposo en una posición definida (volveremos sobre estas cuestiones en la sección 4).

2 DOS “TEORÍAS” PARA EL ENLACE QUÍMICO

Las técnicas aproximativas variacionales y perturbacionales utilizadas para resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo requieren la postulación de ciertas funciones de onda de prueba (*trial wavefunctions*), sobre las cuales se aplica el análisis variacional o perturbacional. La elección de tales funciones de onda tiene una influencia directa en la calidad del resultado buscado; es por esta razón que su selección es una de las decisiones más importantes que deben tomar los químicos cuánticos.

Pero las propias técnicas aproximativas imponen pocas restricciones externas a la forma de esas funciones de onda de prueba; consecuentemente cualquier tratamiento es, en efecto, un procedimiento de búsqueda que comienza con una gran cantidad de posibilidades. Debido a que los resultados de estas técnicas son sólidos sólo cuando el

conjunto de funciones de onda de prueba incluye algunas funciones que son, de hecho, aproximaciones razonables a la función de onda actual, la selección de las funciones de onda de prueba constituye el mayor obstáculo para el tratamiento mecánico cuántico de moléculas (cf. Woody, 2012).

La química cuántica desarrolló dos métodos de búsqueda de esas funciones de onda de prueba para sistemas moleculares, conocidos como teoría del enlace de valencia (EV) y teoría del orbital molecular (OM). Cada uno de estos métodos contiene un algoritmo particular para generar funciones de onda, y la justificación para elegir ese algoritmo descansa en supuestos conceptuales y cualitativos acerca de la forma que debería tener la función de onda molecular. Para EV, las moléculas están compuestas por sus átomos constituyentes, en los cuales los electrones tienen una ubicación localizada, es decir, se encuentran asociados a un núcleo particular. De este modo, las funciones de onda deberán reflejar esta característica a través de una combinación lineal de funciones de onda atómicas correspondientes a los átomos dentro de la molécula. Por su parte, OM concibe el sistema molecular como una nueva entidad en la cual los átomos constituyentes ya no pueden ser identificados y, por lo tanto, los electrones ya no pueden ser ubicados en torno a un único núcleo. En otras palabras, los electrones se encuentran deslocalizados en la molécula completa, de manera que las funciones de onda que describen el sistema incluyen componentes que asocian los mismos electrones con más de un núcleo.

2.1 LA TEORÍA DEL ENLACE DE VALENCIA

La primera aplicación de la mecánica cuántica a sistemas químicos fue desarrollada por Walter Heitler y Fritz London (1927), y se convirtió en la base para tratamientos posteriores. En este trabajo los autores emplean una técnica perturbacional para resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, partiendo de una función de onda electrónica construida para representar la molécula de hidrógeno H_2 . Para encontrar dicha función de onda, se considera el sistema como compuesto de dos núcleos y dos electrones completamente separados. Sobre esta base, se construye una función de onda que se puede representar de la siguiente manera:

$$\Psi' = \Psi_a(1)\Psi_b(2)$$

donde 1 y 2 representan los electrones, y Ψ_a y Ψ_b denotan las funciones de onda atómicas del hidrógeno en el estado basal (1s) para los núcleos a y b respectivamente. Debido a que los electrones son partículas indistinguibles y cumplen con el principio de exclusión de Pauli, debe existir también otra posibilidad, igualmente legítima, para

representar la molécula, donde cambia el núcleo al cual cada uno de los dos electrones se encuentra asociado:

$$\Psi'' = \Psi_{a(2)}\Psi_{b(1)}$$

Estas dos posibilidades son dos descripciones igualmente admisibles del sistema; por esta razón, desde esta perspectiva la mejor forma de representar la molécula de H_2 es como una superposición, es decir, mediante una combinación lineal de ambas descripciones:

$$\Psi = \Psi' + \Psi'' = \Psi_{a(1)}\Psi_{b(2)} + \Psi_{a(2)}\Psi_{b(1)}$$

Resolviendo la ecuación de Schrödinger (ecuación (1)) con esta función Ψ para obtener la energía del sistema enlazado, se encontró que, si bien en el enlace del hidrógeno molecular existe una fuerte componente electrostática, la mayor parte de la energía proviene de la naturaleza mecánico-cuántica del sistema y, por ello, fue descrita como una energía de “intercambio” o de “resonancia”, que correspondería al intercambio de los dos electrones previsto por el enfoque EV.

El trabajo de Heitler y London (1927) fue considerado como la demostración de la naturaleza mecánico-cuántica del enlace químico, y promovió las investigaciones dirigidas al desarrollo de métodos aproximados para resolver la ecuación de Schrödinger. Si bien existen varios algoritmos específicos para su resolución dentro de EV, lo que agrupa a todos estos métodos es la representación específica de *un sistema molecular como un agregado de átomos*.

A pesar de la amplia aceptación inicial de los trabajos de Heitler y London, fue Linus Pauling quien se encargó de popularizar el enfoque EV dentro de la química. Fue así que EV pasó a considerarse como una herramienta construida siguiendo la manera estructural de pensar los problemas químicos pero, al mismo tiempo, utilizando el formalismo de la mecánica cuántica (cf. Park, 1999). En efecto, EV no se aparta de la química estructural gracias a que cada término de la función de onda de prueba se corresponde con una estructura química definida. Es posible diseñar estructuras del tipo de Lewis que representen las posiciones de los electrones en las moléculas. Pero, de acuerdo con la mecánica cuántica, el estado real de la molécula es un *híbrido de resonancia* entre las diferentes estructuras unidas clásicamente (cf. Pauling & Wilson 1933, p. 367) y, en consecuencia, se representa como una superposición de los estados correspondientes a tales estructuras clásicas. Como afirma Robin Hendry (2006), tradicionalmente se supone que, sobre esta base, Pauling logró traducir en el formalismo de la mecánica cuántica la teoría estructural proveniente de la química clásica.

2.2 LA TEORÍA DEL ORBITAL MOLECULAR

Al mismo tiempo que se desarrollaba EV, principalmente gracias a los trabajos de Friedrich Hund (1929) y Robert Mulliken (1932) surgió OM como enfoque alternativo destinado a diseñar funciones de onda de prueba para resolver la ecuación de Schrödinger para una molécula. El enfoque OM se basa en dos supuestos fundamentales. El primero de ellos, denominado “campo autoconsistente” (SCF por sus siglas en inglés), considera que, para un electrón cualquiera, su distribución de carga media es exactamente igual a la que se obtiene cuando se resuelve la ecuación de Schrödinger con un campo potencial debido a las cargas del núcleo y al promedio de las cargas de los otros electrones. Para obtener la función de onda de un electrón se requiere asumir la función de onda de los otros electrones, y para encontrarla hay que hacer una segunda suposición: cuando un electrón está cerca de un núcleo particular en un sistema molecular, todas las fuerzas que actúan sobre él son debidas a ese núcleo y a los electrones cercanos al mismo; de este modo, la función de onda de ese electrón es muy similar a la función de onda del átomo aislado. Para representar estas dos características básicas, la manera más apropiada es una *combinación lineal de orbitales atómicos* (LCAO por sus siglas en inglés) para cada electrón (cf. Lennard-Jones, 1929). Esta función de onda se denomina “orbital molecular”, y a ello debe su nombre la teoría OM.

En el caso de la molécula de hidrógeno, los dos orbitales atómicos (1s) del estado basal se pueden combinar de dos maneras diferentes. La primera combinación (Ψ^s) da como resultado una función simétrica respecto del plano de los dos núcleos, y la segunda (Ψ^a) da como resultado una función antisimétrica respecto de dicho plano:

$$\Psi^s = \Psi_a + \Psi_b \quad \text{o} \quad \Psi^a = \Psi_a - \Psi_b$$

Como la combinación simétrica Ψ^s es de menor energía que la de los orbitales atómicos 1s del hidrógeno separados, este orbital molecular se denomina “de enlace”, y dado que la combinación antisimétrica Ψ^a es de mayor energía que la de los orbitales atómicos 1s del hidrógeno separados, este orbital molecular se denomina “de antienlace”. Los electrones en una molécula descrita por OM son añadidos de forma adiabática al sistema molecular, de tal manera que primero ocupan los orbitales moleculares de menor energía y, dado el principio de exclusión de Pauli, sólo puede ocupar el mismo orbital molecular un par de electrones que tengan espín contrario. La combinación de orbitales moleculares que son ocupados por diferentes electrones es la mejor manera de describir una ecuación de onda para la molécula de hidrógeno, en la cual los dos electrones se encuentran en el orbital molecular de enlace Ψ :

$$\Psi = \Psi(1) \Psi(2) = [\Psi_a(1) + \Psi_b(1)] [\Psi_a(2) + \Psi_b(2)]$$

A diferencia de la descripción que brinda EV, en OM un único electrón podría describir la función de onda de un sistema molecular; éste es el caso de un orbital molecular de enlace ocupado por un electrón en la molécula. Además, esta descripción permite asociar un mismo electrón con dos núcleos atómicos diferentes, lo cual sería inaceptable desde la perspectiva de EV.

Es interesante resaltar la diferencia entre ambas teorías desde una diferente perspectiva. La teoría OM trata a la molécula de un modo análogo a como se tratan los átomos individuales: mientras que en EV los electrones ocupan orbitales atómicos, en OM los electrones ocupan orbitales moleculares. Mientras que en EV los *orbitales atómicos* se combinan a través del producto de las funciones de onda que los representan, en OM son los *orbitales moleculares* los que se combinan a través del producto de las funciones de onda que los representan. Por lo tanto, no se trata de teorías que brindan un mismo estado cuántico molecular pero expresado en distintas bases, sino efectivamente de diferentes modos de concebir la molécula, modos que dan lugar a diferentes estados desde un punto de vista cuántico. Esto explica que, en muchos casos, ambas teorías brinden diferentes resultados, como los que se refieren al carácter paramagnético del oxígeno, correctamente explicado por OM pero no por EV, según la cual el oxígeno sería diamagnético.

En definitiva, el enfoque OM presenta una descripción de un sistema molecular completamente diferente a la que ofrece EV. Para OM *las moléculas no están compuestas por átomos; las moléculas, en tanto moléculas, son un todo*. Esta nueva entidad, en la cual los electrones no están localizados en orbitales atómicos sino en orbitales moleculares deslocalizados alrededor de la molécula entera, está asociada a una función de onda en la cual no se identifican componentes atómicos.

3 EL PROBLEMA DEL ENLACE QUÍMICO

A más de ochenta años de sus inicios, la química cuántica ha experimentado un enorme desarrollo en lo que se refiere a la formulación de métodos aproximados para hallar la solución de la ecuación de Schrödinger para un sistema molecular. No obstante, en el seno de la disciplina continúan coexistiendo dos modos completamente diferentes de concebir las moléculas.

Gracias a su estrecha relación con la química estructural, el enfoque EV dominó los primeros días de la química cuántica. Desde el punto de vista de las dificultades de cómputo, las representaciones estructurales de EV permitían resolver problemas quí-

micos con mayor familiaridad que OM, la cual “se distanciaba de la ideología química” (cf. Mulliken, 1935, p. 376). Además, en esta etapa inicial de la química cuántica, el enfoque OM no tenía ninguna representación visual que pudiera competir con la representación por híbridos de resonancia de EV (cf. Brush, 1999).

A pesar de esta ventaja inicial de EV, los métodos suministrados por OM resultaron ser más adecuados para dar cuenta de manera cuantitativa de ciertos fenómenos químicos. Asimismo, la rápida aplicación de OM a compuestos cíclicos conjugados como el benceno, y el desarrollo gracias a OM de la regla $4n+2$ para identificar la aromaticidad de un compuesto orgánico, condujeron a que el enfoque EV fuera eclipsado por la descripción deslocalizada de OM. Sumando a ello, la rápida propagación de libros de texto que tomaban OM como base de presentación del enlace químico permitió popularizar este enfoque dentro del ámbito de la química cuántica (cf. Simões, 2004).

Otra de las razones por las cuales OM ha dominado la elección entre ambos enfoques es el aumento de cálculos *ab initio* en los cuales actualmente se fundamenta la química cuántica computacional. Los programas de computación, que son de uso corriente en la práctica de la química cuántica, utilizan funciones basadas en OM. Es también por esta razón que el enfoque EV ha sido concebido como un método viejo sin ningún tipo de utilidad, o simplemente se ha dejado de lado por ser considerado como una teoría equivocada (cf. Shaik & Hiberty, 2004, 2008).

Aunque por las razones mencionadas EV haya sido desplazado por OM dentro de la química cuántico-computacional, continúa teniendo una importante aplicación en fotoquímica y química del estado sólido (cf. Robb *et al.*, 2000). Incluso, recientemente se ha publicado un manual, llamado *Una guía del químico a la teoría del enlace de valencia* (Shaik & Hiberty, 2008), completamente dedicado a la “resurrección” del enfoque EV dentro de diferentes campos de la química. Los recientes trabajos de Frank Weinhold y Clark Landis (2007), focalizados en los enlaces químicos múltiples de los elementos de transición, han traído consigo un renovado interés por el concepto de “hibridación”, propio de EV. Además, los métodos basados en EV han permitido desarrollar nuevas ideas acerca del enlace químico (cf. Shaik *et al.*, 2005) y son comúnmente utilizados en análisis de reactividad enzimática (cf. Braun-Sand *et al.*, 2005).

Con la resurrección de EV y su aplicación a nuevos problemas químicos, actualmente ya no es posible adoptar uno de los enfoques como el “correcto” y olvidar los aportes del otro. Es precisamente esa coexistencia de teorías supuestamente rivales lo que invita a la reflexión filosófica, ya que nos enfrenta a la cuestión acerca del dominio referido por ellas: si EV y OM constituyen el núcleo de la química cuántica, ¿qué características posee el mundo descripto por tal disciplina?

4¿TEORÍAS O MODELOS?

Sobre la base de la breve presentación de la sección anterior puede comprobarse que, a diferencia de lo que suele suponerse, la química cuántica no puede considerarse el mero resultado del éxito de la mecánica cuántica, ya que la aplicación del formalismo cuántico a sistemas moleculares se encuentra siempre mediada por supuestos químicos cualitativos acerca de la composición y la estructura de las moléculas. Estos supuestos, que están a la base de los enfoques acerca de la estructura de las moléculas y de los esquemas de aproximación utilizados para resolver la ecuación de Schrödinger, permitieron desarrollar una disciplina que actualmente goza de una innegable autonomía pragmática. La química cuántica nuclea una comunidad científica bien definida que, a pesar de inevitables desacuerdos, comparte objetivos y metodologías. La autonomía de la química cuántica ha sido defendida también desde una perspectiva histórica (cf. Gavroglu & Simões, 2012). Ahora bien, esa autonomía disciplinar, basada en aspectos históricos y pragmáticos, no permite aún responder a la pregunta acerca del mundo referido por la química cuántica.

Para abordar esa cuestión, en primer lugar debemos recordar el lugar que ocupa la disciplina desde un punto de vista teórico. La química cuántica se ubica en el espacio que media entre la química estructural y la mecánica cuántica. Si el tradicional programa reductivo de la química a la física hubiese sido exitoso, la química cuántica, junto a la química estructural, se habría reducido al marco teórico “fundamental” que brinda la mecánica cuántica. Pero, como se ha señalado repetidamente, tal ideal reductivo está muy lejos de completarse (cf, por ejemplo, van Brakel, 1997; Scerri & McIntyre, 1997; Vemulapalli & Byerly, 1999). Incluso se ha enfatizado la profunda ruptura ontológica que separa el mundo de la química estructural del mundo cuántico (cf. van Brakel, 2000; Labarca & Lombardi, 2010a, 2010b). Por lo tanto, la química cuántica se ubica en un lugar “conflictivo” en términos ontológicos, en la medida en que incorpora elementos de dos ámbitos teóricos cuyos dominios son claramente incompatibles. Es cierto que los científicos suelen aplicar teorías incompatibles para resolver un problema específico cuando una única teoría no les resulta suficiente (cf. los ejemplos que presenta Torretti, 2000). No obstante, el caso de la química cuántica es distinto, puesto que no utiliza marcos teóricos incompatibles en aquellos casos particulares y específicos donde cada teoría por separado no brinda resultados satisfactorios; por el contrario, se trata de una disciplina completa, de enorme desarrollo, que se ubica en ese territorio conflictivo entre un mundo de objetos individuales y localizados, como los átomos y moléculas de la química estructural, y un mundo cuántico donde las propias categorías ontológicas de objeto individual y de localidad entran en crisis (cf., por ejemplo, Lombardi & Castagnino, 2008, sección 8).

A ello se agrega el hecho de la convivencia, en el seno de la misma disciplina, de dos enfoques que se consideran rivales. Si bien en principio los enfoques EV y OM brindan diferentes resultados, en muchos casos ambos pueden aplicarse con éxito a un mismo sistema. En estos casos, los resultados tienden a converger. No obstante, esto no cancela la diferencia conceptual entre ambos. “La equivalencia en el límite teórico no implica que los diferentes modos en que las teorías del enlace de valencia y del orbital molecular simplifican la función de onda multielectrónica conducirían a explicaciones equivalentes de, por ejemplo, el benceno” (Hendry, 2004, p. 1057). Por lo tanto, la cuestión filosófica acerca de la ontología de la química cuántica pasa a ser la pregunta acerca de la referencia de los dos enfoques que constituyen su núcleo teórico. Y la respuesta a esta pregunta depende fuertemente de cómo son concebidos epistemológicamente ambos enfoques.

Una primera alternativa consistiría en suponer, de acuerdo con la forma tradicional de referirse a EV y a OM, que se trata de dos teorías rivales. En cierto sentido, la rivalidad existe y los defensores de uno u otro enfoque fundan sus posiciones precisamente en las diferencias explicativas entre ambos. Como sostiene Charles Coulson (1952), en su muy conocido texto, el poder explicativo de los dos enfoques reside en los modos, en términos cualitativos, en que obtienen sus resultados numéricos, modos que típicamente divergen aun cuando los resultados tiendan a converger. Por lo tanto, desde una perspectiva epistemológicamente realista cabría preguntarse cuál de las dos teorías brinda una representación más precisa de las moléculas en los sistemas químicos reales. Sin embargo, el supuesto de la rivalidad teórica debe enfrentarse a la ya mencionada convergencia de resultados en los casos de aplicación simultánea y, sobre todo, al hecho de que ambas teorías son utilizadas fructíferamente en la práctica. Como ya se señaló, actualmente ambos enfoques forman parte de la praxis efectiva de la química cuántica, y no puede suponerse que se podría prescindir de uno de ellos en favor de la supuestamente “mejor” descripción.

Esas razones pueden hacernos considerar que, tal vez, no haya que pensar en términos del tradicional concepto de rivalidad teórica, sino que debe admitirse la coexistencia pacífica de teorías que refieren a ontologías diferentes sobre la base de una perspectiva ontológicamente pluralista. En efecto, tal coexistencia podría concebirse desde un pluralismo ontológico de raigambre kantiana, inspirado en el realismo internalista de Putnam (1981), como el que defienden Lombardi y Ransanz (2011, 2012). Esta posición se opone al realismo metafísico o “externalismo”, al cual Putnam suele referirse como “*la perspectiva del Ojo de Dios*” (1981, p. 59). Según el externalismo, los objetos del mundo existen independientemente de nuestro conocimiento y constituyen una totalidad fija. Por lo tanto, hay una única descripción verdadera y completa del mundo, cuya verdad consiste en la correspondencia entre las palabras y los objetos.

Al presuponer que la referencia del lenguaje es una cierta relación entre las palabras y los objetos externos e independientes del sujeto, el externalismo requiere un punto de vista no humano, el Ojo de Dios, para determinar la referencia de las palabras y, con ello, el valor de verdad de los enunciados

De acuerdo con su raíz kantiana, para el pluralismo ontológico al que aquí nos referimos, los objetos de conocimiento no existen independientemente de los esquemas conceptuales que intervienen en su constitución; en particular, la ontología referida por una teoría científica resulta de la síntesis entre la realidad nouménica y el esquema conceptual que subyace a la teoría. Ahora bien, si bien Kant supone la existencia de una estructura categorial única que define al propio sujeto cognoscente, nada impide admitir una *relatividad conceptual*, según la cual ningún concepto – ni siquiera las categorías más básicas – detenta un privilegio absoluto frente a los otros. En otras palabras, pueden coexistir esquemas conceptuales alternativos, *no convergentes ni reducibles a un esquema único*. Esto conduce a un *pluralismo ontológico*, pues abre la posibilidad de tener concepciones del mundo con ontologías distintas, incluso incompatibles, que resulten igualmente objetivas en la medida en que corresponden a esquemas conceptuales igualmente exitosos desde un punto de vista pragmático. De aquí que la pregunta sobre qué es lo que hay en el mundo requiera de la especificación del esquema conceptual desde el cual se plantea e intenta responder.

El pluralismo ontológico, bajo esta forma de cuño kantiano, ha sido aplicado al caso sincrónico de teorías simultáneamente aceptadas en la comunidad científica pero que describen “mundos” diferentes (cf. Lombardi, 2002a, 2002b; Labarca & Lombardi, 2007); precisamente, ha sido utilizado para dar cuenta de la relación entre química y física (cf. Lombardi & Labarca, 2005, 2006) y, en particular, para discutir el estatus ontológico de los orbitales en química (cf. Labarca y Lombardi 2010a, 2010b). Frente a este panorama, el caso de la vigencia simultánea de EV y OM parece suministrar al pluralismo ontológico un nuevo ejemplo de aplicación. Sin embargo, esta conclusión exige admitir que EV y OM son efectivamente *teorías* diferentes, y esto es precisamente lo que puede ponerse seriamente en duda.

En efecto, ninguno de ambos enfoques resulta completamente autónomo desde un punto de vista *teórico*: tanto OM como EV mantienen una fuerte “deuda” teórica con la mecánica cuántica y su formalismo matemático; en particular, los dos incorporan la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo como su núcleo legal, y en ambos casos el objetivo consiste en resolverla. La diferencia entre las dos “teorías” no reside, entonces, en los aspectos teóricos de ambas, sino en el modo en que EV y OM describen la estructura interna de la molécula. Mientras que para EV la molécula es una entidad compuesta donde es posible continuar identificando los átomos componentes, para OM la molécula es un todo inanalizable en componentes atómicos. En definitiva, nin-

guno de los dos enfoques cuenta con un marco teórico propio como para poder ser considerado como teoría en sentido estricto. Por lo tanto, no cabe suponer que cada uno de los dos enfoques se asienta sobre su propio esquema conceptual, distinto del correspondiente al otro enfoque. En consecuencia, la coexistencia de EV y OM no cumple con las condiciones que requiere su interpretación en términos ontológicamente pluralistas. Por el contrario, parecen ser mejor comprendidos como *modelos*, en la medida en que postulan estructuras inobservables destinadas a dar cuenta del comportamiento empírico de los sistemas moleculares reales.

Desde esa perspectiva, tanto EV como OM serían modelos para representar un cierto sistema real, de un modo análogo, por ejemplo, a la forma en que el gas de Lorentz es un modelo para representar un gas altamente diluido como un sistema de partículas que no interactúan entre sí sino que sólo chocan con las paredes del recipiente que las contiene.

5 ENLACE DE VALENCIA Y ORBITAL MOLECULAR COMO MODELOS

Como señalamos en la sección anterior, EV y OM no difieren lo suficiente desde un punto de vista teórico-conceptual como para ser concebidos como teorías diferentes, y parecen ajustarse mejor a la noción de modelo.

La idea de que tanto EV como OM son modelos es la que adopta John Clarke Slater, uno de los pioneros en el enfoque EV. En su conocido texto de 1939, Slater presenta EV y OM como dos métodos de aproximación, que difieren “no en sus fundamentos sino en la naturaleza precisa de los pasos analíticos utilizados” (1939, p. 368). Su posición se basa en un profundo reduccionismo, según el cual toda explicación legítima debe obtenerse como una deducción precisa a partir, exclusivamente, de principios fundamentales que, ciertamente, son los suministrados por la mecánica cuántica. Para Slater “los conceptos, métodos e ideas de la física teórica moderna pueden ser aplicados a otros campos de la ciencia y el conocimiento”; en efecto, estaba convencido de que hay “un diseño bastante bien definido de las ciencias, comenzando con la más fundamental, hacia la más compleja”, donde la física ocupa ese lugar especial dentro de ese diseño (Slater *apud* Schweber, 1990, p. 392). Desde esa perspectiva reduccionista, la verdadera explicación de la unión química debe venir dada por la mecánica cuántica: los dos enfoques deben considerarse no como explicaciones en competencia para dar cuenta de la unión química, sino como ayudas para comprender el contenido de la mecánica cuántica respecto del comportamiento de las moléculas, ayuda de la cual lógicamente (si bien no en la práctica) se podría prescindir. Aún más, el propio concepto de unión química se disolvería en un tratamiento mecánico-cuántico idealmente

pormenorizado de la molécula como sistema de interacciones entre partículas cargadas. Para esta posición fuertemente reduccionista, “si las uniones químicas no surgen naturalmente en la mecánica cuántica exacta, tanto peor para la unión química” (Hendry, 2004, p. 1056).

Ese modo de concebir EV y OM como modelos propios de la mecánica cuántica, destinados exclusivamente a permitir la aplicación de la teoría al ámbito molecular, se enfrenta, sin embargo, a una importante dificultad. En efecto, desde la perspectiva de cualquiera de ambos modelos, todo intento de describir moléculas de un cierto grado de complejidad mediante la mecánica cuántica exige la introducción de múltiples aproximaciones. Pero en este caso no se trata siempre de supuestos que podrían paulatinamente eliminarse hasta alcanzar la descripción precisa, o de aproximaciones que resultan de hacer tender un parámetro hacia un cierto límite, como en el caso, por ejemplo, de la mecánica clásica cuando se trabaja con superficies sin rozamiento (ver, por ejemplo, Norton, 2012). Los modelos EV y OM involucran supuestos que se encuentran reñidos con los propios principios de la mecánica cuántica. Como ya señalamos, la aproximación de Born-Oppenheimer, que separa la función de onda de la molécula en su parte electrónica y su parte nuclear, se basa en adoptar el supuesto “de núcleo fijo”. Los núcleos son tratados como partículas clásicas en reposo en posiciones definidas, de modo que suministran el marco clásico que produce el campo eléctrico en el cual se mueven los electrones. Pero tal supuesto se encuentra reñido con un principio básico de la mecánica cuántica. Según el principio de indeterminación de Heisenberg, no es posible adjudicar simultáneamente a una partícula cuántica una posición definida y un momento (masa por velocidad) definido (para la relación entre el principio de indeterminación y la contextualidad cuántica, ver Hughes 1989).

Alguien podría replicar que, en realidad, la aproximación de Born-Oppenheimer es tan inocua como las aproximaciones por límite que se utilizan en mecánica clásica, ya que formalmente surge de hacer que las masas de los núcleos tiendan a infinito, de modo que pueda aplicarse el límite $m / M \rightarrow 0$ (donde M es la masa nuclear y m es la masa electrónica). En particular, un cuerpo con masa M infinita tendría energía cinética $T = P^2 / 2M$ nula y, en consecuencia, se encontraría en reposo en una posición definida. Pero esa intuición mecánica sólo tiene sentido en el ámbito clásico, en un marco cuántico, conduce a conclusiones contradictorias con la teoría. Incluso, puede mostrarse que, desde un punto estrictamente cuántico, la posición definida de los núcleos no se infiere sólo haciendo tender las masas de los núcleos a infinito, sino que requiere la aceptación del llamado “vínculo autoestado-autovalor”, el cual, a su vez, muestra ser inadecuado cuando se lo utiliza en otras explicaciones mecánico-cuánticas (para una discusión detallada de este punto, cf. Lombardi & Castagnino, 2010).

En definitiva, lejos de permitir una aplicación directa de la mecánica cuántica, EV y OM son modelos que requieren esencialmente la introducción de aproximaciones ajenas al marco teórico cuántico. Slater consideraba que los estándares de rigor en la aplicación de la mecánica cuántica a moléculas eran transgredidos por los propios químicos; en este sentido, se quejaba porque “la teoría de la valencia química fue tomada por los químicos, quienes bastante naturalmente no tienen el conocimiento suficiente de la mecánica ondulatoria como para realizar la contribuciones a la teoría necesarias para expresarla en forma satisfactoria” (*apud* Schweber, 1990, p. 389-90). Incluso, algunos consideran que la completa reducción de la química estructural a la mecánica cuántica no es siquiera deseable, ya que el resultado de la reducción perdería el poder explicativo y predictivo que de hecho la química estructural posee. Por ejemplo, para Coulson, si bien tanto EV como OM suponen importantes aproximaciones, su valor reside no tanto en permitir cálculos cuantitativos sino principalmente en brindar una comprensión cualitativa de los resultados que vienen obteniéndose en espectroscopía, estequiometría y dinámica química desde el siglo XIX (cf. Coulson 1952).

En resumen, la perspectiva reduccionista supone que EV y OM son dos modelos mecánico-cuánticos, esto es, modelos que explican la unión química en el marco teórico de la mecánica cuántica; por lo tanto, su éxito explicativo implicaría la reducción de la química estructural a la mecánica cuántica y, en consecuencia, la ontología de la química cuántica no sería otra que la ontología de la mecánica cuántica. Frente a esta posición, hemos señalado que los recursos que ambos enfoques introducen no son inocentes aproximaciones que podrían eliminarse en descripciones más precisas, sino supuestos reñidos con la propia teoría que se considera a la base de la descripción. Por lo tanto, es necesario revisar el supuesto de la explicación de la unión química en términos cuánticos y, con ello, de la reducción de la química estructural a la mecánica cuántica a través de los modelos que suministra la química cuántica.

6 ¿ACERCA DE QUÉ HABLA LA QUÍMICA CUÁNTICA?

Como hemos visto, a pesar del modo en que se suelen presentar EV y OM, no se trata de teorías sino de modelos destinados a permitir la descripción de las propiedades y el comportamiento de sistemas moleculares. Tales modelos incorporan elementos tanto de la mecánica cuántica como del ámbito clásico de la química estructural y, en este sentido, no pueden ser considerados como modelos exclusivos de ninguna de ambas disciplinas.

Sin duda, EV y OM no se encuentran a la misma “distancia” de la mecánica cuántica y de la química estructural. Si bien incorporando la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, EV es un modelo más cercano a la manera estructural de pensar

los problemas químicos, puesto que retiene la idea de una molécula compuesta de átomos, idea que se pierde en OM. Por su parte, OM se aproxima más al tratamiento que brinda la mecánica cuántica de los sistemas compuestos, donde la identidad de los componentes se desvanece al entrar en interacción; no obstante, ello no implica que se trate de un modelo estrictamente mecánico-cuántico porque, como señalamos, el supuesto de núcleo fijo que incorpora es incompatible con uno de los principios básicos de la teoría.

En definitiva, tanto EV como OM son modelos que “flotan” entre la química estructural y la mecánica cuántica, sin referir estrictamente al dominio de ninguna de ambas teorías. Es cierto que tanto EV como OM utilizan los términos ‘átomo’, ‘núcleo’ y ‘electrón’, pero precisamente estos términos tienen un significado diferente en cada una de las dos teorías: en química estructural son objetos individuales y, en consecuencia, distinguibles y con ubicación espacio-temporal definida; por el contrario, la mecánica-cuántica parece poner en crisis la propia categoría ontológica de objeto individual con sus connotaciones clásicas. Las ontologías referidas por ambas teorías resultan completamente diferentes, incluso incompatibles, aun cuando utilicen términos análogos.

Esta conclusión influye directamente sobre la respuesta a la pregunta acerca de la ontología de la química cuántica. Cuando se comprueba que el núcleo “teórico” de la química cuántica viene suministrado por dos modelos (estrictamente, tipos de modelos) que utilizan elementos de dos teorías ontológicamente incompatibles, se puede concluir que la propia química cuántica carece de un referente propio. Pero ello no se debe a que su referente viene dado por el dominio de una teoría subyacente y supuestamente fundamental — la mecánica cuántica —, como sostiene el enfoque ontológicamente reduccionista tradicional, sino al hecho de que incorpora supuestos ontológicos de los que no es posible dar cuenta desde un único marco teórico. No se trata, entonces, de una teoría que describe las propiedades y el comportamiento de las entidades de un cierto dominio de la realidad, sino que tiene un alcance puramente pragmático. La “bondad” de la química cuántica reside en su éxito práctico en el cálculo y la predicción de los aspectos químicos de las moléculas, con independencia de la incompatibilidad entre los recursos teóricos utilizados para tal fin.

Cabe insistir en que la conclusión acerca del referente de la química cuántica no se debe a que EV y OM sean modelos que introducen fuertes aproximaciones. Prácticamente todo modelo científico introduce aproximaciones y ello no implica la no-referencialidad de la teoría en la cual el modelo se enmarca. La no-referencialidad de la química cuántica se debe a que los modelos que conforman su núcleo “teórico” no se vinculan a una teoría determinada, sino que incorporan elementos de dos teorías estrictamente incompatibles.

En definitiva, la naturaleza teóricamente híbrida de los modelos que operan como vertebradores de la química cuántica imponen una interpretación instrumentalista de la disciplina, según la cual EV y OM se conciben como simples herramientas para operar con hechos químicos y resolver problemas químicos: su aporte es eminentemente pragmático y, por ello, la pregunta acerca de su referente ontológico pierde el sentido que tendría desde una interpretación realista de la química cuántica. Esta conclusión, no obstante, no exige la adopción de una postura instrumentalista respecto de la ciencia en su conjunto, puesto que depende de la propia naturaleza de la disciplina considerada.

Esta conclusión, a su vez, permite una ulterior reflexión acerca del concepto mismo de modelo en ciencias empíricas. Tradicionalmente se ha considerado que los modelos siempre se encuentran vinculados a alguna teoría. Por ejemplo, de acuerdo con la concepción sintáctica de las teorías científicas, heredera del positivismo lógico de las décadas del 1920 y del 1930, una teoría científica es un sistema axiomático interpretado: un modelo de la teoría será una interpretación que haga verdaderos a los axiomas (para una exposición crítica esta concepción, cf. Brown, 1983). A partir de la década del 1970, la concepción sintáctica comienza a ser desafiada por la concepción semántica, según la cual una teoría científica se identifica, ya no por su estructura sintáctica, sino mediante la clase de sus modelos (cf. Suppes, 1967; van Fraassen, 1980; Suppe, 1989). A pesar de las diferencias entre estas dos concepciones tradicionales, en ambos casos un modelo siempre se corresponde con una teoría.

Durante los últimos años, la concepción acerca de la naturaleza y el papel de los modelos en ciencias fácticas ha comenzado a modificarse: los modelos ya no se encuentran ligados en sentido lógico a las teorías, sino que se convierten en *mediadores* entre teoría y realidad: modelo *de* un sistema real *para* una teoría (cf. Lombardi, 1998; Morgan & Morrison, 1999). Desde esa perspectiva, un modelo es un objeto abstracto, conceptualmente construido con los elementos de una teoría, para representar un sistema real. Así, por ejemplo, en el marco de la mecánica clásica se construye conceptualmente el modelo de un gas real como un conjunto de pequeñas esferas macizas que interactúan de acuerdo con las leyes del choque elástico (cf. Lombardi, 2010). Desde esta perspectiva, los modelos se convierten en “agentes autónomos” ya que no son derivables de la teoría (cf. Morrison & Morgan 1999): por el contrario, en general su formulación es condición necesaria para la aplicación de la teoría a un sistema real. A su vez, puesto que un modelo es portador de un conocimiento “local” específico acerca del sistema real, posee una naturaleza híbrida, ni teoría, ni realidad (cf. Morrison, 1999).

El caso de la química cuántica profundiza esta imagen, puesto que debilita aún más el vínculo entre teoría y modelo. Si bien EV y OM son modelos, no están ligados a una única teoría, sino que incorporan elementos de dos teorías incompatibles desde un punto de vista ontológico. Su utilización no depende de que brinden una descrip-

ción teórica coherente de un dominio que constituye su referente, sino que se los utiliza sobre la base de su éxito práctico. De este modo, la química cuántica permite comenzar a delinear una noción de modelo según la cual los modelos en ciencias empíricas se desprenden conceptualmente del plano teórico, y adquieren un estatuto independiente para guiar la investigación e, incluso, como en el caso de la química cuántica, para dar lugar a una disciplina autónoma con su propia comunidad científica y sus propios objetivos y metodologías.

CONCLUSIONES

En el marco de la notable fecundidad práctica de la química actual, en particular la química cuántica es un ámbito de enorme desarrollo, al que confluyen físicos y químicos en la búsqueda de la descripción del comportamiento y las propiedades de las moléculas en términos de la física cuántica. Precisamente por sus propias características, la química cuántica parece ser el mejor argumento en favor de la reducción de la química a la física, en la medida en que se la concibe como una aplicación exitosa de la mecánica cuántica para la descripción de los sistemas moleculares. Tal aplicación respalda la idea de la reducción epistemológica de la química estructural a la mecánica cuántica, y ello, a su vez, se interpreta como una manifestación de la reducción ontológica entre ambos dominios. En definitiva, se asume que la química cuántica refiere al mundo cuántico, del mismo modo que, en última instancia, la química estructural.

En el presente trabajo, hemos abordado la cuestión del referente ontológico de la química cuántica poniendo entre paréntesis el tradicional supuesto de reducción. En el marco de esta tarea, hemos analizado los dos enfoques del enlace químico, EV y OM, para señalar que no se trata de teorías sino de modelos que permiten la descripción de las moléculas mediante ciertos recursos teóricos provenientes del ámbito cuántico. No obstante, no pueden concebirse como meras aplicaciones de la mecánica cuántica, puesto que no sólo incorporan elementos conceptuales y teóricos de la mecánica cuántica, sino que también incluyen ineludiblemente supuestos clásicos provenientes de la química estructural, en algunos casos incluso incompatibles con los principios mismos de la cuántica. Sobre esta base, hemos argumentado que la química cuántica carece de un referente ontológico propio, y constituye una herramienta para establecer relaciones interteóricas entre dos teorías ontológicamente incompatibles. Por supuesto, el reduccionista ontológico podría continuar insistiendo en la reducción ontológica de la química estructural a la mecánica cuántica, afirmando que el referente de la propia química estructural no es otro que el mundo cuántico. Pero para argumentar en su favor no podrá recurrir a los éxitos prácticos de un ámbito cien-

tífico que, como la química cuántica, requiere la utilización de conceptos que presuponen el propio dominio que se asume ontológicamente reducido a la realidad cuántica fundamental.☞

AGRADECIMIENTOS. Este trabajo ha sido posible gracias al apoyo económico del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT- FONCyT), y la Universidad del Centro Educativo Latinoamericano (UCEL).

Olimpia LOMBARDI

Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas,
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales,
Universidad de Buenos Aires, Argentina.

olimpiafilo@arnet.com.ar

Juan Camilo MARTÍNEZ GONZÁLEZ

Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica,
Universidad Nacional de Tres de Febrero, Argentina.

olimac62@hotmail.com

ABSTRACT

The aim of this article is to address the question of the ontology of quantum chemistry. To this end we will focus on the concept of chemical bond, from the perspective of the two approaches by means of which the Schrödinger equation is applied to molecular chemical systems: the Theory of Valence Bond (VB) and the Theory of Molecular Orbital (MO). On the basis of the presentation and the comparison of these two approaches, we will conclude that, in spite of their traditional names, strictly speaking they should be considered, not theories, but models; in particular, models that include concepts and laws coming both from quantum mechanics and from structural chemistry. These conclusions will allow us to argue that quantum chemistry does not have an autonomous ontological referent, but it is a scientific domain whose validity rests on its practical success in computation and prediction. Finally, we will show that the approaches VB and MO open a new perspective with respect to the concept of model in empirical sciences.

KEYWORDS • Quantum chemistry. Chemical bond. Valence bond. Molecular orbital. Ontology. Model.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ATMANSPACHER, H. & BISHOP, R. (Ed.). *Between chance and choice: interdisciplinary perspectives on determinism*. Thorverton: Imprint-Academic, 2002.
- BORN, M. & OPPENHEIMER, J. R. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik*, 84, p. 457-84, 1927.

- BRAUN-SAND, S.; OLSSON, M. H. M. & WARSHEL, A. Computer modeling of enzyme catalysis and its relationship to concepts in physical organic chemistry. *Advances in Physical Organic Chemistry*, 40, p. 201-45, 2005.
- BROWN, H. I. *La nueva filosofía de la ciencia*. Madrid: Tecnos, 1983.
- BRUSH, S. G. Dynamics of theory change in chemistry, parte 1: the benzene and molecular orbitals 1945-1980. *Studies in History and Philosophy of Science*, 30, p. 263-302, 1999.
- COULSON, C. A. *Valence*. Oxford: Clarendon Press, 1952.
- DIRAC, P. A. M. Quantum mechanics of many-electron systems. *Proceedings of the Royal Society of London*, A, 123, p. 714-33, 1929.
- GALAGOVSKY, L. (Ed.). *Modelos científicos*. Buenos Aires: Editorial Lugar, 2010.
- GAVROGLU, K. y SIMÕES, A. *Neither physics nor chemistry: a history of quantum chemistry*. Cambridge MA: MIT Press, 2012.
- HEITLER, W. & LONDON, F. Wechselwirkung neutraler Atome und homöopolare Bindung nach der Quantenmechanik. *Zeitschrift für Physik*, 44, p. 455-72, 1927.
- HENDRY, R. F. The physicists, the chemists, and the pragmatics of explanation. *Philosophy of Science*, 71, p. 1048-59, 2004.
- _____. Two conceptions of the chemical bond. *Philosophy of Science*, 75, p. 909-920, 2006.
- HENDRY, R. F.; NEEDHAM, P. & WOODY, A. (Ed.). *A handbook of philosophy of science. Vol. 6, Philosophy of Chemistry*. Oxford: Elsevier, 2012.
- HUGHES, R. I. G. *The structure and interpretation of quantum mechanics*. Cambridge MA: Harvard University Press, 1989.
- HUND, F. Chemical binding. *Transactions of the Faraday Society*, 25, p. 646-8, 1929.
- LABARCA, M. y LOMBARDI, O. Irreversibilidad y pluralismo ontológico. *Scientiae Studia*, 5, 2, p. 139-67, 2007.
- _____. Why orbitals do not exist? *Foundations of Chemistry*, 12, p. 149-57, 2010a.
- _____. Acerca del status ontológico de las entidades químicas: el caso de los orbitales atómicos. *Principia. Revista Internacional de Epistemología*, 14, p. 309-33, 2010b.
- LENNARD-JONES, J. E. The electronic structure of some diatomic molecules. *Transactions of the Faraday Society*, 25, p. 668-86, 1929.
- LEWIS, G. N. The atom and the molecule. *Journal of the American Chemical Society*, 38, p. 762-85, 1916.
- LOMBARDI, O. La noción de modelo en ciencias. *Educación en Ciencias*, 11, p. 5-13, 1998.
- _____. Determinism, internalism and objectivity. In: ATMANSPACHER, H. & BISHOP, R. (Ed.). *Between chance and choice: interdisciplinary perspectives on determinism*. Thorverton: Imprint-Academic, 2002a. p. 75-87.
- _____. Caos, ergodicidad e internalismo. *Revista Latinoamericana de Filosofía*, 28, p. 7-33, 2002b.
- _____. Los modelos como mediadores entre teoría y realidad. In: GALAGOVSKY, L. (Ed.). *Modelos científicos*. Buenos Aires: Editorial Lugar, 2010. p. 83-94.
- LOMBARDI, O. & CASTAGNINO, M. A modal-Hamiltonian interpretation of quantum mechanics. *Studies in History and Philosophy of Modern Physics*, 39, p. 380-443, 2008.
- _____. Matters are not so clear on the physical side. *Foundations of Chemistry*, 12, p. 159-66, 2010.
- LOMBARDI, O. & LABARCA, M. The ontological autonomy of the chemical world. *Foundations of Chemistry*, 7, p. 125-48, 2005.
- _____. The ontological autonomy of the chemical world: a response to Needham. *Foundations of Chemistry*, 8, p. 81-92, 2006.
- LOMBARDI, O. & PÉREZ RANSANZ, A. R. Lenguaje, ontología y relaciones interteóricas: a favor de un genuino pluralismo ontológico. *Arbor. Ciencia, Pensamiento y Cultura*, 187, p. 43-52, 2011.
- _____. *Los múltiples mundos de la ciencia*. México: UNAM-Siglo XXI, 2012.

- McWEENY, R. *Quantum mechanics: methods and basic applications*. Oxford: Pergamon, 1973. (*The International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics*, v. 2.)
- MORGAN, M. & MORRISON, M. (Ed.). *Models as mediators*. Cambridge: Cambridge University Press, 1999.
- MORGENBESSER, S. (Ed.). *Philosophy of science today*. New York: Basic Books, 1967.
- MORRISON, M. Models as autonomous agents. In: MORGAN, M. & MORRISON, M. (Ed.). *Models as mediators*. Cambridge: Cambridge University Press, 1999. p. 38-65.
- MORRISON, M. & MORGAN, M. Models as mediating instruments. In: MORGAN, M. & MORRISON, M. (Ed.). *Models as mediators*. Cambridge: Cambridge University Press, 1999. p. 10-37.
- MULLIKEN, R. S. Electronic structures of polyatomic molecules and valence. *Physical Review*, 40, p. 55-62, 1932.
- _____. Electronic structure of polyatomic molecules and valence. VI. On the method of molecular orbitals. *Journal of Chemical Physics*, 3, p. 375-8, 1935.
- NORTON, J. Approximation and idealization: why the difference matters. *Philosophy of Science*, 79, p. 207-32, 2012.
- PARK, B. S. Chemical translators: Pauling, Wheland and their strategies for teaching the theory of resonance. *The British Journal for the History of Science*, 32, p. 21-46, 1999.
- PAULING, L. & WILSON, E. B. *Introduction to quantum mechanics with applications to chemistry*. New York: McGraw-Hill, 1935.
- PUTNAM, H. *Reason, truth and history*. Cambridge: Cambridge University Press, 1981. Los números de página corresponden a la versión castellana *Razón, Verdad e Historia*. Madrid: Tecnos, 1988.
- ROBB, M. A., et al. A computational strategy for organic photochemistry. *Reviews in Computational Chemistry*, 15, p. 87-146, 2000.
- SCERRI, E. & MCINTYRE, L. The case for the philosophy of chemistry. *Synthese*, 111, p. 213-32, 1997.
- SCHWEBER, S. S. The young John Clarke Slater and the development of quantum chemistry. *Historical Studies in the Physical and Biological Sciences*, 20, p. 339-406, 1990.
- SIMÕES, A. Textbooks, popular lectures and sermons: the quantum chemist Charles Alfred Coulson and the crafting of science. *The British Journal for the History of Science*, 37, p. 299-342, 2004.
- SHAIK, S. et al. Charge-shift bonding: a class of electron-pair bonds that emerges from valence bond theory and is supported by the electron localization function approach. *European Journal of Organic Chemistry*, 11, p. 6358-71, 2005.
- SHAIK, S. & HIBERTY, P. Valence bond, its history, fundamentals and applications: a primer. *Reviews in Computational Chemistry*, 20, p. 1-100, 2004.
- _____. *A chemist's guide to valence bond theory*. New York: Wiley, 2008.
- SLATER, J. C. *Introduction to chemical physics*. London: McGraw-Hill, 1939.
- SUPPE, F. *The semantic conception of scientific theories and scientific realism*. Chicago: University of Illinois Press, 1989.
- SUPPES, P. What is a scientific theory? In: MORGENBESSER, S. (Ed.). *Philosophy of science today*. New York: Basic Books, 1967. p. 55-67.
- SUTCLIFFE, B. T. The development of the idea of a chemical bond. *International Journal of Quantum Chemistry*, 58, p. 645-55, 1996.
- TORRETTI, R. Scientific realism and scientific practice. In: AGAZZI, E. & PAURI, M. (Eds.). *The reality of the unobservable: observability, unobservability and their impact on the issue of scientific realism*. Dordrecht: Kluwer, 2000, p. 113-122.
- VAN BRAKEL, J. Chemistry as the science of the transformation of substances. *Synthese*, 111, p. 253-82, 1997.
- _____. *Philosophy of chemistry. Between the manifest and the scientific image*. Leuven: Leuven University Press, 2000.

- VAN FRAASSEN, B. *The scientific image*. Oxford: Clarendon Press, 1980.
- VEMULAPALLI, G. K. & BYERLY, H. Remnants of reductionism. *Foundations of Chemistry*, 1, p. 17-41, 1999.
- WEINHOLD, F. & LANDIS, C. High bond orders in metal-metal bonding. *Science*, 316, p. 61-3, 2007.
- WOODY, A. I. Putting quantum mechanics to work in chemistry: the power of diagrammatic representation. *Philosophy of Science*, 67, p. S612-27, 2000.
- _____. Concept amalgamation and representation in quantum chemistry. In: HENDRY, R. F.; NEEDHAM, P. & WOODY, A. (Ed.). *A handbook of philosophy of science. Vol. 6, Philosophy of Chemistry*. Oxford: Elsevier, 2012. p. 427-66.

